

AF

**Laminated metal sheet.**

Publication number: JP2501644T

Publication date: 1990-06-07

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: **B32B15/085; B29C65/44; B32B15/08; B32B15/09; B32B37/10; B32B37/20; B65D1/28; B29K23/00; B29K67/00; B29L9/00; B29C65/44; B32B15/08; B32B37/10; B32B37/14; B65D1/22; (IPC1-7); B29C65/44; B29K23/00; B29K67/00; B29L9/00; B32B15/08; B32B31/20**

- european: **B32B37/20A4; B32B15/08; B32B38/00E; B65D1/28**

Application number: JP19880508540T 19881012

Priority number(s): GB19870024237 19871015

## Also published as:

EP0312302 (A1)  
WO8903302 (A1)  
US4957820 (A1)  
GB2211134 (A)  
FI892901 (A)

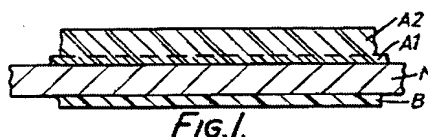
more &gt;&gt;

Report a data error here

Abstract not available for JP2501644T

Abstract of corresponding document: EP0312302

A process for producing by simultaneous lamination a polymer/metal/polymer laminate, which process comprises laminating to one of the major surfaces of a metal sheet a composite polyester film (A) comprising an inner layer (A1) of a substantially non-crystalline linear polyester having a softening point below 150 DEG C and a melting point above 150 DEG C but below 240 DEG C and an outer layer (A2) of a linear polyester having a melting point above 220 DEG C, and simultaneously laminating to the other major surface of the metal sheet a polyolefin-containing film (B) comprising a bonding resin which is an acid modified polyolefin-resin containing carboxyl or anhydride groups, the metal sheet having been heated to a temperature T1 sufficient to cause softening of the polymer films and intimate contact with the metal sheet, the temperature T1 being below the temperature at which the outer surface of the polyolefin-containing film is damaged during lamination, and re-heating the resultant laminate to a temperature T2 sufficient to cause each of the polymer films (A1) and (B) to interact with and become bound to the respective surface of the metal sheet. The laminates are useful for forming into containers or various components thereof.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公表特許公報(A)

平2-501644

⑬ 公表 平成2年(1990)6月7日

⑭ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	審査請求 予備審査請求	未請求 未請求	部門(区分)
B 32 B 15/08	1 0 4	7310-4F			2 (4)
B 29 C 65/44		7365-4F			
B 32 B 15/08	1 0 3	7310-4F			
31/20		6122-4F			
// B 29 K 23:00					
67:00					
B 29 L 9:00		4F			

(全 13 頁)

⑮ 発明の名称 積層金属シート

⑯ 特 願 昭63-508540

⑰ 出 願 昭63(1988)10月12日

⑱ 翻訳文提出日 平1(1989)6月12日

⑲ 国際出願 PCT/GB88/00851

⑳ 国際公開番号 WO89/03302

㉑ 国際公開日 平1(1989)4月20日

優先権主張 ㉒ 1987年10月15日 ㉓ イギリス(GB) ㉔ 8724237

⑳ 発 明 者 ヘイズ ビーター ジョン

イギリス国、オクソン オーエックス12 オービーティー、ウオン  
テイジ、グローブ、エルスウィズ クローズ 12

㉑ 発 明 者 ミドルトン ニコラス ジョン

イギリス国、ワイルトシェア エスエヌ6 7 エヌエフ、ハイワー  
ス、セブンフィールズ 3㉒ 出 願 人 シーエムビー パッケージング  
(ユーケー) リミテドイギリス国、ウスター ダブリュアール5 1 イーキュー、ペ  
リー ウッド ウォーク、ウッドサイド

㉓ 代 理 人 弁理士 重野 剛

㉔ 指 定 国 AU, BG, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO, SU, US

## 請求の範囲

1. 150℃以下の軟化点と、150℃以上、240℃以下の融点とを有する事実上非結晶性線型ポリエステルの内層(A1)と、220℃以上の融点を有する線型ポリエステルの外層(A2)とを有する複合ポリエステルフィルム(A)を金属シートの主要面の片面に積層し、同時に、カルボキシル基又は無水基を含む酸変性ポリオレフィン樹脂よりなる接着樹脂を含むポリオレフィン含有フィルム(B)を金属シートの他方の主要面に積層する工程を有し、前記金属シートは、ポリマーフィルムを軟化させ、金属シートと密着接触させるのに十分な温度T<sub>1</sub>に加熱されており、該温度T<sub>1</sub>は、ポリオレフィン含有フィルムの外面が積層中に損傷を受ける温度よりも低い温度であり、さらに、前記の工程で積層した積層体をポリマーフィルム(A1)と(B)の各々が金属シートのそれぞれの面と相互作用して該面に接着するのに十分な温度T<sub>2</sub>に再加熱する工程を有するポリマー/金属/ポリマーの同時積層体の製造方法。

2. 温度T<sub>1</sub>は120～240℃であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 積層は誘導加熱手段により再加熱されることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4. 積層体が赤外線加熱手段により再加熱されること

を特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

5. 温度T<sub>2</sub>は230～270℃であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の方法。

6. 積層体が230～270℃の範囲の温度に加熱された後、冷却に先立って、少くとも1秒間、200℃以上に保持されることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の方法。

7. 積層体が250℃の温度に加熱された後、冷却に先立って2秒間、240℃以上に保持されることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の方法。

8. 積層体が、好ましくは水タンク内に沈めることによって、又は水によるラインクエンチングによって、迅速かつ均一に冷却されることを特徴とする請求の範囲第6項又は第7項に記載の方法。

9. 内層(A1)のポリエステルは、エチレンテレフタレート及びエチレンイソフタレートのコポリマーであるか、又はテレフタル酸と2個のアルコール、典型的にはグリコールとシクロヘキサノンジメタノールのコポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか1項に記載の方法。

10. エチレンイソフタレートに対するエチレンテレ

フタレートとのモル比が80:20であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の方法。

11. 外層(A2)は二軸方向に配向したポリエステルであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第10項のいずれか1項に記載の方法。

12. 外層(A2)はポリエチレンテレフタレート、好ましくは二軸方向に配向したポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第11項のいずれか1項に記載の方法。

13. 外層(A2)のポリエステルは、30%以上、好ましくは40~50%の結晶質部分を有することを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載の方法。

14. ポリオレフィン含有フィルム(B)は、無水マレイン酸変性プロピレン、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性エチレンプロピレンコポリマー及び無水マレイン酸変性エチレン酢酸ビニールコポリマーから選択した接着樹脂の単層であるか、又は該接着樹脂の内層(B1)を含む複合フィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第13項のいずれか1項に記載の方法。

15. ポリマーの無水マレイン酸含有量は、0.05~0.5%、好ましくは0.1~0.25%であること

20. 主要面の各々にポリマーフィルムが接着している金属シートを有し、これらポリマーフィルムは同時に熱的積層操作により金属シートに接着されたものであり、該金属シートの片方の主要面に接着されたポリマーフィルムは、軟化点が150℃以下で、融点が150℃以上、240℃以下である実質的に非結晶性の線型ポリエステルの内層(A1)と、220℃以上の融点を有する線型ポリエステルの外層(A2)とを備えた複合ポリエステルフィルム(A)であり、前記金属シートの外側主要面に接着されたポリマーフィルムは、カルボキシル基又は無水基を含む酸変性ポリオレフィン樹脂よりなる接着樹脂を含むポリオレフィン含有フィルム(B)であることを特徴とするポリマー/金属/ポリマー積層体。

21. 内層(A1)のポリエステルは、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートのコポリマーであるか、又はテレフタル酸と2個のアルコール、典型的にはエチレングリコールとシクロヘキサジメタノールとのコポリマーであることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の積層体。

22. メチレンイソフタレートに対するエチレンテレフタレートとのモル比は、80:20であることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の積層体。

23. 外層(A2)は二軸方向に配向したポリエステ

を特徴とする請求の範囲第14項に記載の方法。

16. ポリオレフィン含有フィルム(B)は、エチレンとアクリル酸のコポリマー又はエチレンとメタクリル酸のコポリマーであって好ましくは酸を重量比で5~15%含有するものから選択した接着樹脂の単層であるか、又は該接着樹脂の内層(B1)を含む複合フィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第13項のいずれか1項に記載の方法。

17. ポリオレフィン含有フィルム(B)は、接着樹脂の内層(B1)と、その内層(B1)に接着したポリオレフィン又はポリアミドの外層(B2)とを有する複合フィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第16項のいずれか1項に記載の方法。

18. ポリオレフィン含有フィルムは、接着樹脂の中間層(B3)によって層(B2)に接着したもうひとつのポリオレフィン又はポリアミド層(B4)を有しており、該接着樹脂は請求の範囲第1、14、15、16及び17項のいずれか1項に記載のものであることを特徴とする請求の範囲第17項に記載の方法。

19. 前記金属シートは、クロム金属及び酸化クロムの二重層を有する、電気分解によりクロムを被覆した鋼であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第18項のいずれか1項に記載の方法。

ルであることを特徴とする請求の範囲第20項、第21項又は第22項に記載の積層体。

24. 外層(A2)はポリエチレンテレフタレート、好ましくは、二軸方向に配向したポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求の範囲第20項ないし第23項のいずれか1項に記載の積層体。

25. 外層(A2)のポリエステルは、30%以上の結晶化度、好ましくは40~50%の結晶化度を有することを特徴とする請求の範囲第23項又は第24項に記載の積層体。

26. ポリオレフィン含有フィルム(B)は、無水マレイン酸で変性したプロピレン、無水マレイン酸で変性したエチレンとプロピレンのコポリマー、無水マレイン酸で変性したポリエチレン及び無水マレイン酸で変性したエチレン酢酸ビニールコポリマーから選択した接着樹脂の単層であるか、又は該接着樹脂の内層(B1)を含む複合フィルムであることを特徴とする請求の範囲第20項ないし第25項のいずれか1項に記載の積層体。

27. ポリマーの無水マレイン酸含有量は、0.05~0.5%、好ましくは0.1~0.25%であることを特徴とする請求の範囲第26項に記載の積層体。

28. ポリオレフィン含有フィルム(B)は、好ましくは酸を5~15重量%含む、エチレンとアクリル酸の

コポリマー及びエチレンとメタクリル酸のコポリマーから選択された接着樹脂の単層であるか、又は該接着樹脂の内層(B1)を含む複合フィルムであることを特徴とする請求の範囲第20項ないし第25項のいずれか1項に記載の積層体。

29. ポリオレフィン含有フィルム(B)は、接着樹脂の内層(B1)と、内層(B1)に接着したポリオレフィン又はポリアミドの外層(B2)とを有する複合フィルムであることを特徴とする請求の範囲第20項ないし第28項のいずれか1項に記載の積層体。

30. ポリオレフィン含有フィルムは、接着樹脂の中間層(B3)により層(B2)に接着したもうひとつのポリオレフィン又はポリアミド層(B4)を有しており、該接着樹脂は請求の範囲第22、28、29及び30項のいずれか1項に記載のものであることを特徴とする請求の範囲第29項に記載の積層体。

31. 金属シートは、クロム金属と酸化クロムの二重層を有する、電気分解でクロムを被覆した鋼であることを特徴とする請求の範囲第20項ないし第30項のいずれか1項に記載の積層体。

32. 請求の範囲第20項ないし第31項のいずれか1項に記載の積層体から製造する容器又は容器用構成要素。

ステルコーティングは、すぐれた成形性を有するけれども、それらは熱シール式閉鎖体に容易になじまず、ビッグメントを適切な費用で適切な不透明度にすることが難しく、レトルト処理時に、外観が変化する。

例えば、GB1324952号及びEP0062385に説明されているようなポリプロピレン、又はポリエチレンコーティングは、金属シートに適切な耐腐食性を与えるが、比較的軟かで傷つき易く、融点が低く、光沢度も比較的低い。

単一ポリマーでは、缶素材として使用される金属とポリマーの積層用コーティングに適した種々の物理的特性を全て保有するものはない。その結果、ポリマー/金属/ポリマーの単一積層に、異なるポリマーを組合わせて使用し、各ポリマーが積層に与える特性を適切に利用することが効果的であることが判った。

多くの場合、金属シートの両面に異なるポリマーを積層にし、それによって異なるポリマーの異なる特性を使用することも望ましい。

経済的な観点から、金属シートに異なるポリマーコーティングを同時操作で適用し、それによって操作費を安価にするのが好ましい。2種の異なるポリマーの同時付着は、2枚の異なるポリマーフィルムに別々に使用される接着剤を使用し、これらのフィルムを金属シートに同

### 積層金属シート

本発明は積層金属シートの製法とその方法で製造した積層金属シートに関する。

金属ストリップのような金属シートに対するポリマー材の積層法はよく知られ、且しっかりと実証された技術である。そのようにして製造された積層は、例えば食品や飲料用容器の缶本体や缶端部の製造、或いはエアロゾル容器の端部材や弁キャップの製造のために使用されるなど多くの用途がある。

そのような多くの用途では、金属シートの2面の主要表面の各々に、ポリマーフィルムを積層する。一般に、従来の殆どの積層法は、金属シートの両面に同一又は類似の組成で成るポリマーフィルムを同時に付着することに関するか、或いは金属シートの両面に異なる組成のポリマーフィルムを積層にし、その2つの異なるポリマーの各々を同時ではなくて別々の段階で金属シートに付着させることに関する。

金属シート、即ち金属ストリップの両側に同様のポリマーコーティングを付着させた金属積層体は多くの効果を有するが、あらゆる目的に適するとは言えない。例えば、英国特許第2123746号に記載した型のポリエ

時に積層形成することによって行う。又、必要なポリマーフィルムを、金属ストリップの両面に単一操作で同時に押し被覆を行うこともできる。

しかしながら、その場合、イソシアネートのような生化学的に危険な化学物質を含む溶媒を主にした材料を使用する必要があり、また、硬化に時間がかかるので、第1の方法は望ましくない。溶融ポリマーの同時押しを必要とする第2の方法は、二軸方向に配向した材料は押し被覆ができず、そのすぐれた特性を保持することができないので、ポリエチレンテレフタレート(PET)のような二軸方向に配向されたポリエステル材のすぐれた特性を破壊してしまう。

金属ストリップに二軸方向に配向したPETを熱で積層に形成する方法は、例えばGB2123746号に示されている。同様に、金属ストリップにポリプロピレンフィルムを熱で積層にする方法は、例えばGB1324952号、及びUS3679513号に示されており、金属ストリップにポリエチレンフィルムを熱で積層にする方法は、例えば、EP0062385号及びUS4452375号に示されている。しかしながら、そのような異なる特性を有するポリマーフィルムを熱で積層にする条件(これらの文書に記載された)は、特に二軸方向に配向されるポリエチレンテレフタレートフィルムのよ

うなポリエステルフィルムを金属ストリップの片面に熱で積層にし、同時に、傷素材に使用するのに経済的又は技術的に適した厚みのポリオレフィン又はポリアミド含有フィルムを金属ストリップの他側に熱で積層することを同時に行うのには適しない。

ここで、金属シートの片面にポリエステルフィルムを、金属シートの他面にポリオレフィン又はポリアミドを含むフィルムを同時に熱で積層することは、以下の方法で容易に達成できることが判った。即ち、金属シートの片面に異なるポリマーの軟化特性を調和させ、金属シートと、その金属シートに接着させたいポリエステル層との間に、或る特定の物理的特性をもった実質的に非結晶性のポリエステル層の中間層を形成し、熱積層法を使ってポリマーフィルムを金属シートに積層に形成することにより行われ、前記熱積層法では、第1段階で、フィルムが積層ニップを通過する時、フィルムの外面を傷つけない第1の温度でポリマーフィルムが金属シートに付着され、次の段階で、そこで生じた積層体をポリマーフィルムが金属シートに反応してそれに強力に接着するように高い第2の温度まで間接手段で再加熱する。

本発明の第1の態様は、ポリマー/金属/ポリマーの積層体を同時積層により形成する方法であり、この方法は、150℃以下の軟化点と150℃以上、240℃以

下の融点を有する実質的に非結晶性の線型ポリエステルの内層(A1)と、220℃以上の融点を有する線型ポリエステルの外層(A2)とを有する複合ポリエステルフィルム(A)を金属シートの主要面の片方に積層にし、カルボキシル基又は無水基を含む酸変性ポリオレフィン樹脂よりなる接着樹脂を含むポリオレフィン含有フィルム(B)を金属シートの他方の主要面に同時に積層にし、前記金属シートを、ポリマーフィルムを軟化させて金属シートと密着させるのに十分な温度T<sub>1</sub>に加熱しておき、その温度T<sub>1</sub>はポリオレフィン含有フィルムの外面が積層中に損傷するほどの温度より低い温度であり、生じた積層体を、ポリマーフィルム(A1)と(B)との各フィルムが金属シートのそれぞれの表面と相互作用してそれに接着する程度の温度T<sub>2</sub>に再加熱する方法である。

本発明の第2の態様は、主要表面の各々にポリマーフィルムを接着させた金属シートを有するポリマー/金属/ポリマーの積層体を提供するものであり、前記ポリマーフィルムは熱による同時積層法により金属シートに接着され、金属シートの片方の主要面に接着されるポリマーフィルムは、150℃以下の軟化点と150℃以上、240℃以下の融点とを有する実質的に非結晶性の線型ポリエステルの内層(A1)と、220℃以上の融

点を有する線型ポリエステルの外層(A2)とを含む複合ポリエステルフィルム(A)であり、金属シートの他方の主要面に接着されるポリマーフィルムはカルボキシル基又は無水基を含む酸変性ポリオレフィン樹脂よりなる接着樹脂を含むポリオレフィン含有フィルム(B)である。

ポリオレフィン含有フィルム(B)は、カルボキシル基又は無水基を含む酸変性ポリオレフィン樹脂である接着樹脂の単層フィルムか、又は前述のような接着樹脂の内層(即ち接合層)に接着されたポリオレフィン又はポリアミドの外層(B2)を含む複合フィルムにすることもできる。

本発明のもうひとつの態様において、複合フィルム(B)は、層(B1)に対して前述したような接着樹脂の中間層(B3)によって前記外層(B2)の接着されたもうひとつのポリオレフィン層又はポリアミド層(B4)を有する。

複合フィルム(A)(B)は同時押出しにより作成されたフィルムであるのが好ましい。

本発明の方法により、金属シートの片面に、ポリエチレンテレフタレートのような二軸方向に配向したポリエステル材を有し、その金属シートの他面に、ポリオレフィン又はポリアミドを含むコーティングを有する金属

とポリマーの積層体を作ることができる。本発明の方法を使用することによって、環境上望ましくない接着剤を含む溶媒を使用しないで、両ポリマーコーティングを同時に付着することができる。

本発明の方法は、多くの段階で行われる。第1段階で、金属は120℃~240℃の温度、好ましくは140~220℃の温度T<sub>1</sub>に予め加熱されるので、フィルム(B)の外面は積層ニップでは、その融点以上には上昇せず、好ましくはその軟化点以上には上昇しない。

第2段階で、フィルムと金属は積層ニップへ送られ、それによって緊密かつ均等で、しわのない接触が達成される。この段階で、接触層は、非結晶性ポリエステルの内層(A1)と、金属と、その金属の反対側にある、ポリオレフィン又はポリアミドを含むフィルム(B)の内面とを有する。

第3段階で、前記段階で形成された積層体はその金属部分(芯板、シート)を露導加熱することにより、好ましくは、230℃以上ではあるがポリオレフィン又はポリアミド含有フィルム(B)の外面の熱又は酸化による質の低下を生じさせる温度よりも低い温度、即ち水で急冷する時、外層が物理的に質の低下をきたすような温度よりも低い温度T<sub>2</sub>に再び加熱される。所望であれば、

赤外線加熱を使用することもできる。

ポリエステルフィルム(A)の外表面をその融点以下に保持し、金属部分(芯板)を前記ポリエステルの融点以上の温度に保持する時、金属と、内側ポリエステル層(A1)と、ポリオレフィン層(B)との間に、迅速な相互作用が生じる。この相互作用を達成するために、積層体は1~30秒間、約200℃に保持され、好ましくは2秒間、約250℃に保持され、その後積層体は最低軟化温度を有する樹脂の軟化点以下の温度に水で迅速かつ均等に冷却される。

二軸方向に配向されたポリエステルフィルム(A)の外表面がその融点以下に保持される時、例えば、ポリエチレンテレフタレートのような二軸方向に配向されたポリエステルフィルムのすぐれた特性の十分な割合を保持できることが判った。ポリエステルコーティングにおいて所望の特性、特に成形性をコントロールするために、積層後の区域の温度を変化させるようにしても良い。そのようなコントロールは、積層形成ニップの下流で積層を再加熱するために誘導加熱を使用する場合、非常に迅速に達成される。ポリエステルの温度を見分けるために、適切な高温計を使用するのが好ましい。この代替として、ポリエステルフィルムの臨界状態を指示するために、二軸方向の配向から非配向結晶ポリエステル又は非

結晶性ポリエステルへの変化を認識する装置を使用することができる(例えば、X線回折計)。

積層形成前に金属シートが加熱されるべき正確な温度 $T_1$ は、積層されるフィルムの厚みと、前記フィルムの化学的性質とによって決まる。かくして、20ミクロンの成型ポリプロピレンフィルムの場合、約120℃以上の温度、典型的には140℃が適切であり、もっと肉厚の200ミクロンの成型ポリプロピレンフィルムの場合、最高230℃が望ましい。二軸方向に配向したポリエチレンテレフタレートに対して、140℃~270℃の温度が適する。

ポリアミド含有フィルムは、成型ポリプロピレンよりわずかに高い金属の温度を許し、配向ポリプロピレンは、成型ポリプロピレンより高い温度を要求し、典型的には20ミクロンフィルムの場合200℃である。

積層形成ニップの下流で積層体を再加熱するために使用される温度 $T_2$ は、典型的には、230~270℃の範囲である。使用される正確な温度は積層を冷却する前の休止時間によって決まる。270℃以上の温度は、ポリオレフィンフィルムが冷却水と接触する時、そのフィルムの物理的損傷につながり、ポリエチレンテレフタレートフィルムの融解につながる。前記温度範囲の下限の温度は、積層体が必要な温度に加熱される非常に短時

間のうちに金属シートとそれに取付られたポリマーフィルムとの間の十分な接着強度を達成すべき必要性によって決定される。商業上の操作は一般に、ほぼ2秒間しか滞留時間を必要としない。

ポリマーフィルムを付着する金属基板は、典型的には、金属ストリップの形をしていて、一般には鋼又は鋼合金であり、典型的には、包装業界で使用する鋼又はアルミニウムを主にした型品である。

厚さの範囲(ゲージ範囲)は典型的には、鋼の場合、0.05mm~0.4mmで、アルミニウムの場合、0.02mm~0.4mmである。

鋼は鋳で被覆することができ、好ましくは、通常のクロム処理により不動態化したり、ニッケル、又は亜鉛めっき鋼、ブラックプレート(黒皮板)又は燐酸化処理後、好ましくはクロムでリンスした燐酸化ブラックプレートであってもよい。

好ましい鋼仕上げは、クロム金属と酸化クロムの二層を有する電気分解でクロム被覆した鋼(ECCS)である。そのような鋼の場合、クロム金属と酸化クロムのレベルは広い範囲にわたる。典型的には、クロム金属含有レベルは0.1~0.20g/m<sup>2</sup>であり、酸化クロム含有レベルは0.005~0.05g/m<sup>2</sup>である。ECCSは普通、硫黄含有触媒又は弗素含有触媒を含む

析出システムにより形成される。

複合ポリエステルフィルム(A)は好ましくは、金属ストリップに付着する前に、同時押出しにより作成したものである。複合ポリエステルフィルム(A)は、軟化点が150℃以下で、融点が150℃以上、240℃以下である実質的に非結晶性(即ち無定形)線型ポリエステルの肉厚内層(A1)と、融点が220℃以上で、好ましくは固有粘度(極限粘度数)が0.5~1.1、さらに好ましくは0.6~0.8である肉厚外層(A2)とを含む。

好ましくは、外層(A2)は、例えばポリエチレンテレフタレートのような二軸方向に配向したポリエステルである。好ましくは、内層(A1)は、例えば、約80モル%のエチレンテレフタレートと約20モル%のエチレンイソフタレートの無水コポリマーのような線型コポリエステルである。テレフタル酸と2個のアルコール、例えばエチレングリコール及びシクロヘキサジオメタノールとのコポリエステルも内層(A1)として使用するのに適する。

典型的には、外層(A2)の二軸方向に配向したポリエステルは、30%以上、好ましくは40~50%の結晶化度を有する。

ポリエステル材の結晶化度はGB第1566422号

に示すようなX線回折法、即ち、密度を測定し、次の関係を使用することによって数値で評価する。即ち、

$$V_c = (P - P_a) / (P_c - P_a) \cdot V$$

$V_c$  = 体積分別結晶化度

$P$  = サンプル密度

$P_a$  = 非晶質材料の密度

$P_c$  = 結晶材料の密度

$P$  は塩化亜鉛と水又は  $n$ -ヘプタンと四塩化炭素混合物を使って、密度コラム単位で測定される。

外層として使用される二軸方向配向フィルムは、ポリマーのガラス転移点以上の温度で前方方向へ非結晶性押しポリマーを2.2~3.8係数だけ引伸ばし、同様に、2.2~4.2だけ横方向へ引伸ばすことによって形成される。深しぼり金属容器において、積層コーティングを使用する場合、配向は、好ましくは、前方方向と横方向の両方で約2.5の係数だけ引伸ばすことに制限される。

二軸方向に配向したPETフィルムの最も好ましい熱設定温度は、215~220℃の範囲にあり、それより低い熱設定温度を使用することもできるが、そうすると普通、ポリエステルフィルムが積層中、収縮する傾向が増す。

典型的には、内層(A1)は連続しており、典型的な

ようにすべきである。

好ましくは、外層(B2)中のポリオレフィン又はポリプロピレン、ポリエチレン、又はエチレンとプロピレンのコポリマーである。所望であれば、ポリメチルペンテンのようなその他のポリオレフィンを使用することもできる。

複合フィルム(B)のポリオレフィン含有フィルム(B)又は接着樹脂層(B1)は、カルボキシル基、又は無水基を含む酸変性ポリオレフィン樹脂である。そのような酸変性ポリマーを作成するために使用される典型的な酸は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸のようなエチレン基を有する不飽和カルボン酸である。それと同一目的で使用される典型的な無水物は、無水マレイン酸のような、エチレン基を有する不飽和カルボン酸無水物である。

酸基は、例えばエチレンとアクリル酸(EAA)やエチレンとメタクリル酸(EMMA)のようなエチレンのコポリマーとして存在する。典型的な場合、酸濃度は5~15%である。

酸で変性したポリマーの酸変性は例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン、又はエチレン-ビニルアセテートのコポリマーのようなポリオ

レフィンを約2~5ミクロンである。内側ポリエステル層(A1)に対する外側ポリエステル層(A2)の厚みの比率は、1.2~4であり、層の合計厚みは1.2~2.5ミクロンである。

所望であれば、ポリエステル層は、0.5~5ミクロンの平均粒径をもつ合成シリカの如き無機アンチブロック剤を含ませることもできる。

また、所望であれば、外側ポリエステル層(A2)は、例えば二酸化チタンのような通常のピグメントを使って彩色することもできる。

内側ポリエステル層(A1)の主な機能は、外側ポリエステル層(A2)の融点以下の温度で金属表面に熱シールすることである。内層が、フィルムの配向及び加熱後においてその非結晶性を保持することは重要なことである。さらに、内側ポリエステル層(A1)は、金属シートの反対側にポリアミド又はポリオレフィンを含むコーティングを同時に付着するのに適する温度において該金属シートに積層されるべきである。

かかる要件は広範囲のポリオレフィン又はポリアミドを主にしたコーティングを積層するために必要な温度に適した軟化点をコポリマーの内層(A1)が確実に有することによって充足される。この目的のために、軟化点は150℃以下であり、典型的には130℃をこえない

レフィンを無水マレイン酸とグラフトして得られる。グラフトは例えば、過酸化ジベンゾールや過酸化ジクミールのような遊離基触媒を使って、有機溶媒の溶液中で無水マレイン酸をポリオレフィンに反応させるといった方法で行われる。又、ガンマ線やX線のような高エネルギー放射を使い、それからその物質を無水物に反応させることによって活性中心をポリマーへ導入することができる。

接着樹脂は酸官能価を無水官能価に変換するために200℃で前もって乾燥させた樹脂を1790cm<sup>-1</sup>で赤外線吸着分析で測定した時、好ましくは、0.05%~0.5%、より好ましくは、0.1%~0.25%の酸変性を含む。

無水グラフト変性ポリオレフィンは、好ましくは0.02~0.6%、最も好ましくは0.2±0.05%のグラフト酸含有量(即ちグラフトレベル)を有する接着樹脂を生じさせるために、非変性ポリオレフィンで希釈する。その希釈用非変性ポリオレフィンは、酸変性ポリオレフィンを作るために使用されたのと同じポリオレフィンであってもよいし、異なるポリオレフィンであってもよい。かくして、例えば、酸変性低密度ポリエチレン(LDPE)、又は線型低密度ポリエチレン(LLDPE)は、ポリプロピレンで希釈し、酸変性ポ

リプロビレンは、ポリプロビレン又はエチレンプロビレンのランダムコポリマーで希釈する。

接着樹脂の内層(B1)の目的は、ポリオレフィン又はポリアミドの外層(B2)を金属表面に結合させることである。好ましくは、外側ポリオレフィン層(B2)がポリエチレンである時、内側結合層(B1)の接着樹脂ベースはポリエチレン、又はエチレンのコポリマーである。好ましくは、外側ポリオレフィン層(B2)がポリプロビレンホモポリマーか、エチレン-プロビレンコポリマーである時、内側結合層(B1)の接着樹脂ベースはポリプロビレン又はエチレンプロビレンのランダムコポリマーである。外層(B2)がポリアミドの時、接着樹脂層はポリエチレン又はポリプロビレンを主にして成る。

好ましくは、接着樹脂層がポリプロビレンを主にして成る場合、接着樹脂のメルトフローインデックスは、ASTM No. D1238により230℃で測定した時、3~30 g/m/10分である。

特に好ましい接着樹脂層は、ランダムなエチレン-プロビレンコポリマーか、低密ポリエチレン(LDPE)とポリプロビレンのブレンド、又は線型低密ポリエチレン(LLDPE)とポリプロビレンのブレンドを主にしたものである。

もって加熱した。温度 $T_1$ は通常、120~220℃の範囲内にある。ポリエステルフィルムAは、送りロール2から供給し、ポリオレフィン含有フィルムは送りロール(4)から供給し、典型的には直径が100~400 mmの積層ロール6、8間で予加熱済金属シートの両側に積層を形成する。この積層形成は、一般に積層ロール間で毎分200~400 Nのはさみ力を使って行った。

積層ニップにおいて、金属シートとポリマーフィルムとの間では、密着して均一のしわのない積層が行われる。積層ロールの下流で、この積層は、好ましくは誘導ヒーター(10)を使って、ポリマーフィルムAとBの各々が金属シートに相互作用してそれに接着するような温度 $T_2$ に再加熱される。温度 $T_2$ は通常、230~270℃の範囲内にある。金属とポリマーの積層は、普通、2秒以下の短時間、温度 $T_2$ に、又はその $T_2$ よりわずかに低い温度に保持され、それから、ポリオレフィン含有フィルム(B)の融点以下の温度に水で急速かつ均一に冷却される。冷却は普通の方法で行うが、典型的には、第11図に示すように、積層をタンク12を通過させるか、又は第12図に示すように、冷却水のカーテン(14)を通過して積層を通過させることによって行う。

特に好ましい酸変性オレフィンコポリマーは、無水マレイン酸で変性したエチレン酢酸ビニールである。

複合ポリマーフィルム(B)中の接着樹脂層(B1)は、好ましくは1~10ミクロンの厚さを有する。

本発明のもうひとつの態様において、もう一枚の接着樹脂層(B3)によってもう一枚のポリアミド又はポリオレフィン層(B4)を外層(B2)に接着することもできる。所望であれば、層(B1)~(B4)のどの層でも、例えば酸化チタンを用い通常の方法で染色することができる。好ましい構成は、ピグメントを層(B2)に、又は層(B2)と(B4)に含ませることである。好ましくは、外側ポリオレフィン又はポリアミド層は、例えば粒径が0.5~5ミクロンの合成シリカのような無機アンチブロック剤を含有することができる。

この明細書を通して、固有密度は5 g/ℓの濃度でオークロロフェノール溶液中で25℃の温度で測定したものである。

ここで、本発明を更に例示することにより以下の実施例を示す。

#### 例1~24

添付図面の第11、12図に概略的に示す装置で行う積層法によって、ポリマー、金属、ポリマーの積層を作成した。金属シートMを、ヒータ1により過温 $T_1$ に前

一般に、積層が垂直な型態で行われるような、第11図に示す方法が好ましい。積層段階を通過して金属ストリップが垂直方向へ移動する場合、冷却率が高くなり、冷却も一層すぐれ、かつ一層均一となる。

第11図は又、この図面の装置に示される方法に見られる典型的な温度領域の概略図を示す。

第1表は金属ストリップに積層されたポリマーの種類と、各層の厚みとを示す。積層を形成するために使用された条件と、そこで得られた結果については、第2表に示す。

金属ストリップに付着されるポリエステルフィルムAは単層フィルムの形にすることもでき(比較のために示した実施例11~14の場合のように)、これらの場合、ポリマーの性質については、第1表の上段A1の欄に示されている。又、ポリエステルフィルムAは、内層A1と、通常、適切なポリマーフィルムの同時押出しによって作成した外層A2との複合フィルムにすることもでき、そのようなフィルムは本発明によるものである。

ポリオレフィンフィルムBは、第1図に示す積層の場合のように、単一層B1だけを有する場合と、適切なポリマーフィルムの同時押出しにより典型的に作成された複数のB1、B2、B3、B4を有する複合フィルムの

場合とがありうる。

添付図面の第1図は、金属シートMの片側に積層した複合ポリエステルフィルムA1/A2を有し、このフィルムの反対側に積層した単一層のポリオレフィン含有フィルムB1とを有するポリマー/金属/ポリマーの積層体を示す。実施例1〜3、17、18の積層体は、この構造を有する積層体である。

添付図面の第2図は、金属シートの片側に複合ポリエステルフィルムA1/A2を積層し、その金属シートの反対側にポリオレフィン含有の複合フィルムB1/B2を積層したポリマー/金属/ポリマーの積層体を示す。実施例4〜8、15、16、19〜24の積層体は、この構造をもつ積層体である。実施例9と10は、この構造を有するが、金属シートのポリオレフィン被覆側に、さらに2枚の外層B3、B4を有する。

第3図はポリマーフィルムAとBの各々が単一層を有するポリマー/金属/ポリマーの積層体を示す。実施例11、12のフィルムはこの型のものである。

実施例1〜10と15〜23の金属/ポリマーの積層構造は、本発明に従って処理するのに適した構造体である。第2表は第1表に示した種々の積層構造の種々異なる条件のもとでの積層の状態の実施例を示す。

第2表は、積層時における金属シートの温度が高すぎ

る場合には、ポリオレフィンコーティングが積層形成ロールに付着してしまうことを示している(ケースD、E、F、I)。さらに、積層時における金属シートの温度が低すぎる場合において、本発明に従ったポリエステル内層(A1)が存在しないときには、ポリエステルフィルムは金属シートに通切に接着することはない(ケースGとH)。

第1表—金属とポリマーの積層の組成

例	層A2	層A1	M	層B1	層B2	層B3	層B4
1	二軸方向PET(12μ)	ポリエステルA(3μ)	E	接着樹脂(20μ)			
2	同上	同上	E	接着樹脂2(25μ)			
3	同上	同上	E	接着樹脂3(50μ)			
4	同上	同上	E, A	接着樹脂1(2μ)	ポリプロピレン(18μ)		
5	同上	同上	E	接着樹脂2(5μ)	高密度ポリエチレン(20μ)		
6	二軸方向PET(12μ)	ポリエステルA(3μ)	E	接着樹脂2(5μ)	低密度ポリエチレン(20μ)		
7	同上	同上	E	接着樹脂3(5μ)	高密度ポリエチレン(20μ)		
8	同上	同上	E, A	接着樹脂3(5μ)	低密度ポリエチレン(20μ)		
9	同上	同上	E, A	接着樹脂1(2μ)	ポリプロピレン(29μ)	接着樹脂1(2μ)	ポリアミド(5μ)

第2表 (続き)

例	層A2	層A1	M	層B1	層B2	層B3	層B4
10	同上	同上	E	同上	同上		ポリメチルペンテン(5μ)
11		二軸方向PET 215℃以上の熱固定(12μ)	E	接着樹脂1(20μ)			
12		二軸方向PET 210℃以下の熱固定(12μ)	E	接着樹脂1(20μ)			
13		二軸方向PET 215℃以上の熱固定(12μ)	E	接着樹脂1(2μ)	ポリプロピレン(18μ)		
14		二軸方向PET 215℃以上の熱固定(12μ)	E	接着樹脂1(2μ)	ポリプロピレン(29μ)	接着樹脂1(2μ)	ポリアミド(5μ)
15	二軸方向PET(12μ)	ポリエステルA(3μ)	E	接着樹脂1(10μ)	ポリプロピレン(90μ)		
16	PET(13μ)	ポリエステルA(5μ)	E	接着樹脂1(2μ)	ポリプロピレン(18μ)		
17	二軸方向PET(12μ)	ポリエステルA(3μ)	E	接着樹脂4(50μ)			

## 第1表の重要事項

ポリエステルA:

実施例1~10, 15, 17~22, 23において、非結晶性(即ち無定形)ポリエステルを使用した。これはエチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートとの80:20のコポリマーであった。このポリエステルの軟化点は150℃以下であって、同ポリエステルの融点は210℃であった。このポリエステルの固有粘度は0.6~0.7であった。

実施例16において、無定形ポリエステルはテレフタル酸とエチレングリコールとシクロヘキサノールとのコポリエステルであった。このポリエステルの軟化点は150℃以下であり、このポリエステルの融点は180℃であった。このポリエステルの固有粘度は約0.9以上、1.1以下であった。

接着樹脂1:

約0.2~0.05のグラフトレベルを有する無水マレイングラフト変性エチレンプロピレンランダムコポリマーであった。

接着樹脂2:

約0.08±0.05のグラフトレベルを有する無水マレイングラフト変性ポリエチレンであった。

接着樹脂3:

ポリアミド: ナイロン6。

金属ストリップM:

これはECCS(Eで表わす)、アルミニウム又はその合金(Aで表わす)、錫めっき銅板(Tで表わす)、又はブラックプレート(Bで表わす)である。

第2表

ケース	例 No.	金属温度(℃)		積層の状態
		積層前	積層後	
A	1~10 16~23	140~150	250	満 足
B	9, 10	180~180	250	満 足
C	15	170~190	250	満 足
D	1~8 16~22	>170	250	ポリオレフィンが積層ロールに接着
E	9, 10	>200	250	ポリオレフィン・ポリアミドが積層ロールに接着
F	15	>210	250	ポリオレフィンが積層ロールに接着
G	11~13	150	250	積層段階でPETが接着しない
H	14, 24	180	250	積層段階でPETが接着しない
I	11~14 24	270	250	積層ロールにポリオレフィンが接着する

第1表 (続前)

例	周A2	周A1	M	周B1	周B2	周B3	周B4
18	同上	同上	E	接着樹脂 (50μ)			
19	同上	同上	E	接着樹脂 (2μ)	ポリプロピレン (18μ)		
20	同上	同上	E	接着樹脂6 (2μ)	同上		
21	二軸方向 PET(12μ)	ポリエステルA (3μ)	E	接着樹脂7 (2μ)	ポリプロピレン (18μ)		
22	同上	同上	E, A T, B	接着樹脂1 (2μ)	ポリプロピレン (38μ)		
23	二軸方向PET (12μ) x 伸率(1.5 x 2.5)	ポリエステルA (3μ)	E	接着樹脂1 (2μ)	ポリプロピレン (18μ)		
24		二軸方向 PET(12μ)	E	接着樹脂1 (10μ)	ポリプロピレン (90μ)		

典型的には6%又は9%のアクリル酸を有するエチレンとアクリル酸のコポリマー(EAA)であった。

接着樹脂4:

典型的には、9%又は12%のメタクリル酸を有するエチレンとメタクリル酸のコポリマー(EMAA)であった。

接着樹脂5:

約0.08±0.05のグラフトレベルを有する無水マレイングラフト変性エチレン酢酸ビニールコポリマーであった。

接着樹脂6:

約0.2±0.05のグラフトレベルを有する無水マレイングラフト変性ポリプロピレンホモポリマーであった。

接着樹脂7:

約0.2±0.05のグラフトレベルを有する無水マレイングラフト変性エチレン・プロピレンブロックコポリマー。

PET:

ポリエチレンテレフタレート。

二軸方向PET:

255℃の融点を有する二軸方向に配向したポリエチレンテレフタレート。

コメント

ケース A, B, C—本発明に記載の材料と方法を示す。うまく付着した。

ケース D, E, F—積層温度に関してポリオレフィンコーティングが課す制限を示す。ポリエステルは D-F においてうまく積層した。

ケース G, H, I—先行技術に記載された材料の組合わせ。ポリオレフィンと二軸方向に配向された PET モノフィルムをそれぞれ積層するのに必要な低 (G, H) 及び高 (I) 積層温度での不適切性を示す。

実施例 25～51 (第 3 表参照)

これらの実施例は、本発明に従って作成されたポリマー/金属/ポリマーの積層から有効に製造される金属包装容器及び閉鎖体のための多くの構成要素を示す。典型的な製品の典型的な形を添付図面の第 4～10 図に示す。

第 3 表は金属シート (M) の性質と、その金属シートに積層されるポリマーフィルム (A), (B) の種類と、ポリマーフィルムが製品の外部コーティング (C) を構成し、ポリマーフィルムが製品の内部コーティング

(D) を構成するようにした各用途の状態とを示す。

実施例 25～31 に記載の積層体は、添付図面の第 4 図に示すような、食品用缶端部として通常の方法で形成した。

実施例 32～34, 51 に記載の積層は、添付図面の第 5 図に示すもののようなしぼり缶 (しぼり-再しぼり缶) として通常の方法で形成した。

実施例 35～38 に記載の積層体は、添付図面の第 6 図に示すもののような、容易に開く型の飲料缶端部として通常の方法で形成した。

実施例 39, 40 に記載の積層体は、添付図面の第 7 図に示すもののような、鉄蓋しぼり缶として通常の方法で形成した。

実施例 41～43, 44, 45, 46～50 に記載の積層は、添付図面の第 8, 9, 10 図にそれぞれ示すもののよう、エアロゾルカップ、エアロゾルコーン、及びエアロゾルドームとして通常の方法で形成した。

実施例 25～29, 31～38, 41～51 に使用する ECCS は、ブリティッシュスチールコーポレーションから仕入れた通常の商業上の製品であり、硫酸触媒を含むクロム酸媒体中でその ECC 処理を行った (タイプ 1)。実施例 30 の鋼に行われる ECC 処理は、HBF<sub>4</sub> 触媒を含むクロム酸媒体中で行った (タイプ

2)。

実施例 37～40 に使用するアルミニウムは、冷間圧延してクリーニングした後、アルミニウムストリップミル中でクロム酸及び硝酸媒体中で処理した。

実施例 22 に使用する錫めっき鋼板は、0.5 g m / m<sup>2</sup> と 2.8 g m / m<sup>2</sup> の錫コーティング重量を有していた。

第 3 表

実施例	構成要素	外部コーティング (C)	内部コーティング (D)	金 属 (M)
25	缶 端 部	実施例 4 の A と同じ	実施例 4 の B と同じ	ECCS, 0.21mm, 450N/mm <sup>2</sup> , タイプ 1
26	缶 端 部	実施例 9 の A と同じ	実施例 9 の B と同じ	同 上
27	缶 端 部	実施例 4 の A と同じ	実施例 4 の A と同じ	同 上
28	缶 端 部	実施例 4 の A と同じ	実施例 22 の B <sup>b</sup> と同じ	同 上
29	缶 端 部	実施例 9 の B <sup>b</sup> と同じ	実施例 9 の A と同じ	同 上
30	缶 端 部	実施例 19 の A と同じ	実施例 19 の B と同じ	ECCS, 0.21mm, 450N/mm <sup>2</sup> , タイプ 2
31	缶 端 部	実施例 16 の A と同じ	実施例 9 の B <sup>b</sup> と同じ	ECCS, 0.21mm, 450N/mm <sup>2</sup> , タイプ 1
32	しぼり缶	実施例 9 の B <sup>b</sup> と同じ	実施例 23 の A と同じ	ECCS, 0.18mm, 550N/mm <sup>2</sup> , タイプ 1
33	しぼり缶	実施例 16 の A と同じ	実施例 9 の B <sup>b</sup> と同じ	同 上
34	しぼり缶	実施例 23 の A と同じ	実施例 23 の B と同じ	同 上

第 3 表 (続き)

実施例	構成要素	外部コーティング (C)	内部コーティング (D)	金 属 (M)
35	缶 端 部	実施例4のAと同じ	実施例23のBと同じ	ECCS, 0.24mm, 550N/mm <sup>2</sup>
36	缶 端 部	実施例9のB <sup>b</sup> と同じ	実施例16のAと同じ (25ミクロン)	同 上
37	缶 端 部	実施例22のAと同じ	実施例22のBと同じ	アルミニウム, 5182, 0.33mm
38	缶 端 部	実施例9のAと同じ	実施例9のBと同じ	同 上
39	DWI缶	実施例9のB <sup>b</sup> と同じ	実施例9のAと同じ	アルミニウム, 3004, 0.317mm
40	DWI缶	実施例16のAと同じ	実施例23のBと同じ	同 上
41	エアゾルカップ	実施例4のAと同じ	実施例15のBと同じ	ECCS, 0.27mm, 330N/mm <sup>2</sup>
42	エアゾルカップ	実施例4のAと同じ	実施例4のBと同じ (200ミクロン)	同 上
43	エアゾルカップ	実施例6のAと同じ	実施例8のBと同じ (160ミクロン)	同 上

注:

a. 外側5ミクロン層には、5000ppmの合成シリカを含む。

b. 29ミクロン中心層は、20%の調和二酸化チタンを含み、外側5ミクロン層は8%の二酸化チタンと5000ppmの合成シリカとを含む。

実施例25～51の製品に積層するポリマーフィルムのコーティング性能は以下の事項を含む種々のテストを製品に行うことによって確認された。即ち、

ダブルシーミング

積層から73mm直径の缶端部を形成し、それをカールさせた。それらの缶端部は、通常の端部シーム形成機械を使って溶接したシーム缶本体にシーム結合させた。

コーティングに小縫維化や摩耗や損傷がないかを検査した。コーティングカバーは、酸化硫酸銅中に2分間浸し、銅の沈殿がないか否かを目視検査することにより評価した。

形成度

形成度は缶を形成し終わって後、コーティングのカバーによって評価した。そのカバーは前述のようにダブルシーミングのもとで行った。

保護性

第 3 表 (続き)

実施例	構成要素	外部コーティング (C)	内部コーティング (D)	金 属 (M)
44	エアゾルコーン	実施例4のAと同じ	実施例23のBと同じ	ECCS, 0.33mm, 350N/mm <sup>2</sup>
45	エアゾルコーン	実施例9のB <sup>b</sup> と同じ	実施例9のAと同じ	同 上
46	エアゾルドーム	実施例9のB <sup>b</sup> と同じ	実施例9のAと同じ	ECCS, 0.26mm, 450N/mm <sup>2</sup>
47	エアゾルドーム	実施例16のAと同じ	実施例16のBと同じ	同 上
48	エアゾルドーム	実施例9のAと同じ	実施例9のBと同じ	同 上
49	エアゾルドーム	実施例16のAと同じ	実施例16のBと同じ (40ミクロン)	ECCS, 0.28mm, 450N/mm <sup>2</sup>
50	エアゾルドーム	実施例10のB <sup>b</sup> と同じ	実施例10のAと同じ	同 上
51	しぼり缶	実施例4のAと同じ	実施例4のBと同じ	ECCS, 0.18mm, 550N/mm <sup>2</sup>

6～12ヶ月間、攻撃をかけた製品について、包装を仮装した加速テストと、特定製品に関するエナメル評価値及び実際上のシェルフ寿命テストとにより保護性を評価した。

典型的な加速媒体—水中にアセトン酸(1.5%)と、塩化ナトリウム(1.0%)を加えたもの  
—くえん酸(0.63%)  
塩化ナトリウム(1.0%)  
りんご酸(0.42%)  
pH4.3の水

典型的なテスト条件—121℃で1時間、レトルトする

—24時間、保管

構成要素、即ち缶をテスト後検査を行って、従来の方法で被覆したコーティングについて腐食の程度を調べた。

エナメル評価値—塩化ナトリウム溶液

—6.4ボルト

—モニター電流

—2mAの容認可能な制限

端部シール

ポリマーを被覆した端部は、ライニング化合物を使用

しないでその対をなす缶本体、即ち構成要素上の弁カップのケース内でシーム結合又はスエージ加工を行った。缶に製品を充填し、加圧した。ライニング化合物を有する従来の構成要素に対して推進損率を比べるために重量損を測定した。損率が従来のものより低い場合は、客認できるものと見なした。

実施例25～51の製品の有効特性のいくつかを以下に列挙する。即ち、

実施例	特 性
25～31	外部のダブルシーム保護が良好。保護度も良好。
28, 29, 31	魅力的な白色の外観。
32～34, 51	形成度と保護度が良好。
32, 33	魅力的な白色外観。
35～38	外部のダブルシーム保護が良好。保護度も良好。
35	缶端はライニング化合物を必要としない。
39, 40	形成度と保護度が良好。
41～43	カップはシール化合物を必要とせず、保護度もすぐれていた。
44	コーンはライニング化合物を必要とせず。

45	魅力的な白色外観。
46, 50	魅力的な白色外観。
48, 49	ドームはライニング化合物を必要としない。

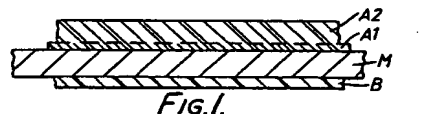


FIG. 1.

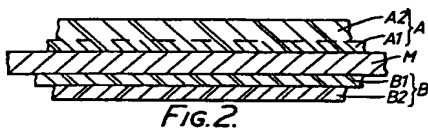


FIG. 2.



FIG. 3.



FIG. 4.

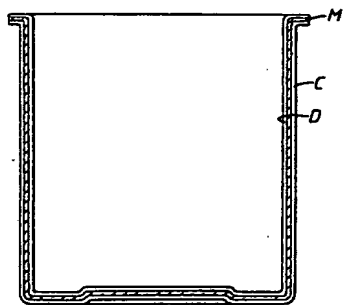


FIG. 5.

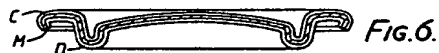


FIG. 6.

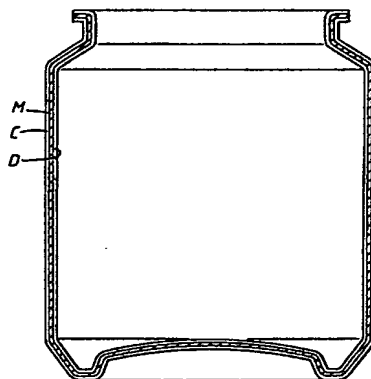


FIG. 7.



FIG. 8.



FIG. 9.



FIG. 10.

### 手続補正書（方式）

平成 2 年 3 月 8 日

特許庁長官殿

## 1 事件の表示

P C T / G B 8 8 / 0 0 8 5 1

## 2 発明の名称

積層金属シート

### 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エムビー グループ パブリック  
リミテド カンパニー

国籍 イギリス国

#### 4 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門1丁目15番7号

〒105      TG115ビル8階

☎ (03) 503-0091 (代表)

氏 名 弁理士 ( 8 6 9 1 ) 重 野 剛

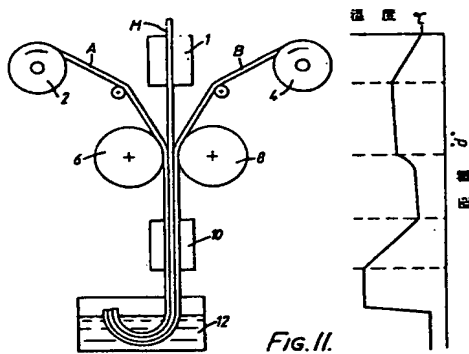
5 補正命令の日付 平成2年2月27日（発送日）

6 補正の対象 特許法第184条の5第1項の規定による書面、委任状の説文及び図面(図面の第3/3頁。即ち、Fig11及びFig12を示す頁)

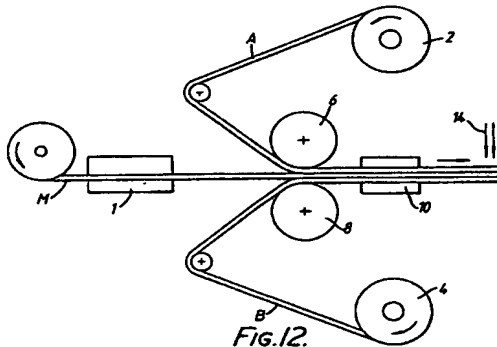
7 補正の内容 別紙の通り

以上

方 式 益



**FIG. 11.**



**FIG. 12.**

## 國際調查報告

International Application No. PCT/GB 88/00851

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>(Inventor's classification; IPC class, subclass and I)</i>		PC/400 007/00827
According to International Patent Classification IPC and to Bonn Revised Classification and IPC		
IPC <sup>4</sup> : B 32 B 15/08; B 32 B 31/26		
A. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Sources *		
Classification System:	Classification Symbol	
IPC <sup>4</sup> : B 32 B		
Documentation Sources other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are indicated in the Fields Searchable *		
B. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>1</sup>		
Category <sup>2</sup> *	Citation of Document, <sup>3</sup> with indication, where appropriate, of the relevant paragraph <sup>4</sup>	1. Document to Claim the <sup>5</sup>
Y	EP, A, 0062385 (DOM CHEMICAL) 13 October 1982 see the whole document	1-32
Y	EP, A, 0084827 (TETRA PAK DEVELOPPEMENT) 3 August 1983 see pages 1,4; claims 1-5	1-32
Y	FR, A, 2216108 (TOYO BOSEKI K.K.) 30 August 1974 see claims 8,13	1-32
-----		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p><sup>1</sup> Several categories of cited documents: "</p> <p>"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" prior documents not published on or after the establishment of the date</p> <p>"C" documents which may throw doubts on priority claimed or may be used to establish the existence of a document of similar nature or other similar reason (or specified)</p> <p>"D" documents referring to an oral disclosure, with publication or other means</p> <p>"E" documents referring to the International filing date but not falling into the primary state defined</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"F" later documents published after the international filing date or after the date of the oral disclosure, but not used to establish the priority or priority claiming</p> <p>"G" documents of particular interest: the abstracts contained therein are disseminated by or through the International Bureau on machines</p> <p>"H" documents of particular interest: the abstracts contained therein are appearing in abstracts or documents other than the documents in categories A to G or more than one such category in one</p> <p>"I" documents appearing in abstracts or documents other than the documents in categories A to G or more than one such category in one</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 9th December 1988		Date of Mailing of the International Search Report - 3 JAN 1989
International Searching Authority		<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 40%;"> <p style="text-align: center;">Signature of Authorizing Officer</p> </div> <div style="width: 50%; text-align: right;"> <p>PC-C VAN DER MEULEN</p> </div> </div>
EUROPEAN PATENT OFFICE		

## 國際調查報告

GB 8800851  
SA 24855

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office (EPO) file on 27/12/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Parent document cited in search report	Publication date	Parent family (continued)	Publication date
EP-A- 0062365	13-10-82	JP-A- 57174242	26-10-82
		AU-A- 8168382	04-11-82
		AU-B- 530007	30-06-83
		US-A- 4452374	05-06-84
		CA-A- 1184875	02-04-85
		US-A- 1164373	27-03-84
		US-A- 4450977	29-05-84
EP-A- 0048427	03-08-83	SE-A- 8200290	21-07-83
		AU-A- 1066483	28-07-83
		JP-A- 58166039	01-10-83
		US-A- 4555257	17-12-85
		SE-B- 446703	06-10-86
		AU-B- 557212	11-12-86
		CA-A- 1239800	31-03-87
		DE-A- 3377204	04-08-88
FR-A- 2216108	30-08-74	DE-A- 2404747	15-08-74
		US-A- 3914502	21-10-75
		GB-A- 1437046	26-05-76
		CA-A- 1040520	17-10-78
		JP-A- 49103970	02-10-74

For more details about this notice: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82